



TITLE:

多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移

AUTHOR(S):

田中, 秀樹

CITATION:

田中, 秀樹. 多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移. 京都大学化学研究所
スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2013, 2012: 112-113

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/173953>

RIGHT:

多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移

Adsorption-induced structural transition of porous coordination polymer

工学研究科化学工学専攻界面制御工学分野 田中 秀樹

【背景と目的】

ELM-11 ($[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{BF}_4)_2]_n$) は格子状の 2 次元レイヤーが積層した無孔性の構造を有しているが、ある圧力においてレイヤー間隔を広げつつ急激に分子を取り込む、ゲート吸着と呼ばれる特異な吸着挙動を示す(図 1a)。特に ELM-11 は室温下で CO_2 のゲート吸着 ($\text{ELM-11} \rightarrow 2\text{CO}_2$) を生じるため、 CO_2 回収や吸着ヒートポンプ用材料としての応用が期待されている。現在までに、 CO_2 吸着時の ELM-11 のフレームワーク構造は、XRD パターン(図 2a)を用いた Rietveld 解析によっておおよその推定がなされているが^[1](図 2b, 3a)、その CO_2 吸着誘起構造転移のメカニズムは明らかにされていない。そこで、本研究では ELM-11 の Atomistic モデルを構築し、そのモデルに対する CO_2 吸着シミュレーションを実施することで、ゲート吸着挙動のメカニズム解明を試みた。

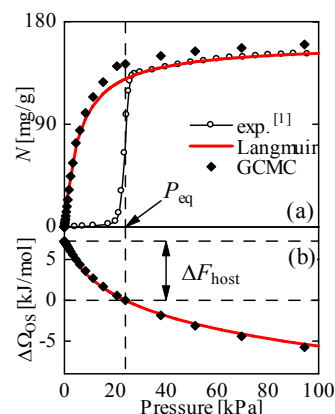


図1 (a) 吸着等温線 (273 K), (b) $\Delta\Omega_{\text{OS}}$

【シミュレーション手法】

ELM-11 $\rightarrow 2\text{CO}_2$ 系の構造および force field の精密化を以下の手順 ①–⑥ によって実施した。① ゲート吸着に伴う ELM-11 フレームワークの自由エネルギー変化 ΔF_{host} の推算: Coudert ら^[2] によると ΔF_{host} は式(1)に基づいて決定することができる。

$$\Delta\Omega_{\text{OS}}(P) = \Delta F_{\text{host}} + P\Delta V - \int_0^P N_{\text{open}} V_m dP \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\Omega_{\text{OS}}$: 構造転移による系の自由エネルギー変化、 P : 圧力、 ΔV : 体積変化、 N_{open} : ELM-11 (open 状態) における吸着等温線、 $V_m = (\partial \mu / \partial P)_{T,N}$ である (μ : 化学ポテンシャル)。 $\Delta\Omega_{\text{OS}} = 0$ となる平衡転移圧力 P_{eq} において構造転移が生じることから、実験による CO_2 吸着等温線 (273 K) の構造転移後の部分に Langmuir 吸着等温線をフィッティングし(図 1a)、式(1)右辺第 3 項を求めることで、 ΔF_{host} を決定する(図 1b)。② 図 3a の ELM-11 構造について DFT 計算 (GGA/PBE/DNP) を行い、ELM-11 の原子部分電荷 $\{q_k\}$ (k : 原子種) を求める。③ $\{q_k\}$ による Coulomb ポテンシャルおよび Lennard-Jones ポテンシャルをベースとする universal force field (UFF^[3]) を用いた GCMC 法によって、 CO_2 吸着等温線 N_{open} を計算する。これを式(1)に代入し、 $P = P_{\text{eq}}$ において $\Delta\Omega_{\text{OS}} = 0$ となるよう、UFF の相互作用パラメータ $\{\varepsilon_{ss,k}\}$ の精密化を行う。④ $\{q_k\}$ および精密化した $\{\varepsilon_{ss,k}\}$ を用いたカノニカル MC 法により、ELM-11 $\rightarrow 2\text{CO}_2$ 構造の最適化を行う。⑤ ④ で得られた ELM-11 構造を用い、DFT によって $\{q_k\}$ を再計算する。⑥ 実験による XRD パターン(図 2a)を十分満足するまで、③、④、⑤ を繰り返し行う。

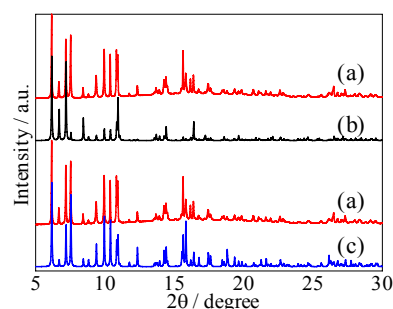


図2 XRD パターンの比較: (a) 実験^[1], (b) Rietveld 解析^[1], (c) シミュレーション

【結果・考察】

手順 ①によって $\Delta F_{\text{host}} = 7.26 \text{ kJ/mol}$ (monomer unit), また, 手順 ⑥により $\{\epsilon_{\text{ss},k}^{\text{new}}\} = 0.572 \{\epsilon_{\text{ss},k}^{\text{UFF}}\}$ を得た。この $\{\epsilon_{\text{ss},k}^{\text{new}}\}$ および $\{q_k\}$ を用いたGCMC法によって得られた CO_2 吸着等温線は, 手順 ①で求めたLangmuir吸着等温線に良好に一致することが

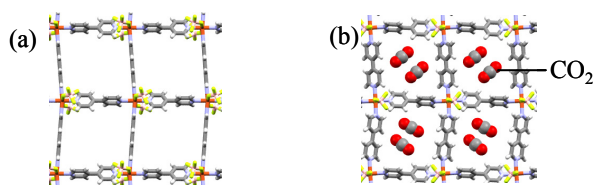


図3 ELM-11のスナップショット:
(a) Rietveld解析(フレームワークのみ), (b) シミュレーション

分かる(図 1a)。これは, Coudertら^[2]による自由エネルギー解析法の妥当性を示唆している。また, 最終的に得られたELM-11と 2CO_2 構造(図 3b)のXRDパターン(図 2c)は, 実験により得られたXRDパターン(図 2a)の全ての回折ピークを良好に再現していることが分かる。以上により得られた, $\{q_k\}$, $\{\epsilon_{\text{ss},k}^{\text{new}}\}$ およびELM-11 のフレームワーク構造を用い, 温度 258 Kおよび 283Kにおける CO_2 吸着等温線 N_{open} をGCMC法によって計算した。そして, 各吸着等温線を式(1)に代入し, 平衡構造転移圧力 P_{eq} を求めることでゲート吸着挙動を予測したところ, 極めて良い精度で実験結果を予測することに成功した(図 4)。

以上のように, Rietveld解析により得られたELM-11 のフレームワーク構造を, CO_2 共存下で熱力学的に安定な構造に最適化することで, より精度の高いELM-11 のAtomisticモデルを構築することに成功した。これは初期値依存性の強いRietveld解析法を補う新たな構造解析法として有用と期待される。また, こうして得られた構造モデルと精密化したforce fieldを用いた自由エネルギー解析を行うことで, ゲート吸着挙動の温度依存性を良好に予測することができた。

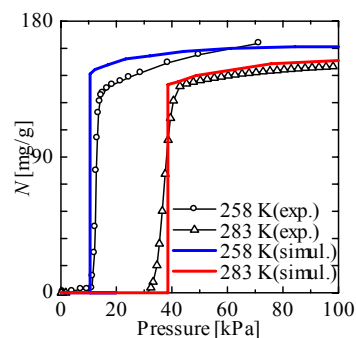


図4 ゲート吸着挙動の予測

【発表論文】

投稿準備中

【参考論文】

- [1] A. Kondo *et al.*, *Nano. Lett.* **6**, 2581 (2006)
- [2] F.-X. Coudert *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14295 (2008)
- [3] C. Casewit *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10046 (1992)